

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11061012 A**

(43) Date of publication of application: **05 . 03 . 99**

(51) Int. Cl

**C09D 11/00**

(21) Application number: **09226292**

(22) Date of filing: **22 . 08 . 97**

(71) Applicant: **HITACHI MAXELL LTD**

(72) Inventor: **AOYAMA SHIGEO  
NISHIHARA SHOJI  
SAKURAI YUICHI**

**(54) PIGMENT INK AND PREPARATION THEREOF**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ink with excellent dispersion stability of pigment particles by compounding an organic pigment with its surface turned hydrophobic, an amphiphilic compound and water.

**SOLUTION:** There is provided a pigment ink with a pH of 7-11 containing 0.1-20 wt.% of an organic pigment with its surface turned hydrophobic, 0.1-20 wt.% of an amphiphilic compound comprising a hydrophilic portion consisting of a polyethylene oxide and a hydrophobic portion consisting of an alkyl group or an aromatic ring

and water, further containing a water soluble organic solvent selected from ethylene glycol, glycerol and the like and a water soluble compound consisting of a 4-6C hydrocarbon such as 1,2-butanediol with 2-3 hydroxyl groups linked thereto. A pigment with a particle size of 100 nm or less is dispersed in one organic compound selected from an organoalkoxysilane, an organosilazane, an acetoalkoxyaluminum diisopropylate to allow absorption or bonding thereof to turn thereby the surface hydrophobic. The wt. ratio of the pigment to the amphiphilic compound is preferably 1/2-3/1.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-61012

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-226292

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月22日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号

(72) 発明者 青山 茂夫

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 西原 昭二

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 桜井 友一

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉浦 康昭

(54) 【発明の名称】 顔料インクおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 顔料インク、特に印字ヘッドからインク液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式に適したインクに関し、さらに詳しくは、顔料粒子の分散性と分散安定性が高く、保存安定性などに優れた顔料インクに関する。

【解決手段】 顔料インクの構成を、表面に有機物を吸着または結合させた有機顔料、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物、および水とを含むことにより、顔料粒子の分散安定性が高く、保存安定性に優れた顔料インクを提供する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 少なくとも、表面に有機物を吸着または結合させて表面を疎水性に改質した有機顔料、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物、および水とを含むことを特徴とする顔料インク。

【請求項2】 上記有機物がオルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートからなる群から選ばれる一種であることを特徴とする請求項1記載の顔料インク。

【請求項3】 該有機物の溶液中に顔料を分散して表面に有機物を吸着または結合させて表面を疎水性に改質した有機顔料を、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物、および水の存在下で0.01～1.0mmの粒子径のセラミックビーズを用いて分散することを特徴とする顔料インクの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、顔料インク、特に印字ヘッドからインク液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式に適したインクに関し、さらに詳しくは、顔料粒子の分散性と分散安定性が高く、保存安定性などに優れた顔料インクに関する。

**【0002】**

【従来の技術】 インクジェット記録で従来から用いられている染料インクは、耐光性および耐水性に劣るなどの欠点があるために、耐光性および耐水性に優れた顔料インクが一部で用いられるようになってきた。顔料インクは、水に不溶な顔料粒子を分散し、安定な保存状態を保つことが必要となる。例えば、特開昭62-116678号、特開平1-301760号、特開平2-255875号、特開平4-334870号および特開平8-209048号に、水性顔料インクが開示されている。

【0003】 しかし、上記の発明では、近年のインクジェットプリンタの高精細化に伴って顔料インク中の顔料粒子径は100nm以下に微粒子化されているが、このような微粒子に対応することが極めて困難であり、たとえ微粒子を考慮していても、顔料粒子の分散性や顔料インクの印字品質の向上については触れていない。顔料粒径が小さくなると、顔料粒子の比表面積が増加して単位体積中の顔料粒子数が大幅に増加するために、顔料と分散剤の相互作用の大きさが顔料の分散性や分散安定性に大きな影響を及ぼすようになる。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、インクジェット記録に用いる顔料インク、特に顔料粒子の平均粒径が100nm以下の微粒子に対応した顔料インクにおいて、顔料粒子の分散性と分散安定性に優れ、保存安定性に優れた顔料インクを提供することにある。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】 本発明の顔料インクは、少なくとも、顔料表面に有機物を吸着または結合させて表面を疎水性に改質した有機顔料、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物、および水とを含むことを特徴としており、有機物としてはオルガノアルコキシシラン、オルガノシラザンあるいはアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートが、用いられる。

10 【0006】 有機顔料の表面にはアルキル基や芳香環などの疎水基が多数存在するために、有機顔料は水には分散しない強い疎水性表面を持つ顔料に分類される。我々が鋭意検討したところによれば、有機顔料表面のこの疎水基に両親媒性化合物の疎水性部分が吸着し、親水性部分が水中に拡がって顔料粒子が分散すると考えられる。

【0007】 ところが、一部の有機顔料は、親水性基などの影響で表面の疎水性度が高くなく、このような有機顔料へは上記の両親媒性化合物がほとんど吸着しないために、上記の両親媒性化合物では十分に分散できない場合があることが明らかになった。さらに、親水性基などの影響で表面の疎水性度が高くない有機顔料では、目詰まり対策や保存安定性の向上などのために加える添加剤と有機顔料の相互作用の方が上記の両親媒性化合物と有機顔料の相互作用よりも強くなる場合があるために、添加剤を加えることによって顔料粒子の分散性や分散安定性が大きく損なわれることがあった。

【0008】 鋭意検討した結果、親水性基などの影響で表面の疎水性度が高くない有機顔料の表面にオルガノアルコキシシラン、オルガノシラザンあるいはアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどの有機物を吸着または結合させて表面を疎水性に改質することによって、疎水性度が高くない有機顔料も親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物によって十分に分散できることが明らかになり、本発明をなすに至った。

【0009】 本発明において、両親媒性化合物は、ポリエチレンオキシドの疎水性部分と結合していない末端にカルボン酸基、カルボン酸塩基、硫酸エステル基、硫酸エステル塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、リン酸エステル基またはリン酸エステル塩基の中から選ばれた1種以上を含有していてもよい。その中でカルボン酸塩基、硫酸エステル塩基、スルホン酸塩基およびリン酸エステル塩基の塩の種類は特に限定されないが、例えば、アルカリ金属類や4級アミン類等が挙げられる。

【0010】 本発明の顔料インクは、pHが7～11の範囲にあることが好ましい。これより小さいと紙へのインクの浸透が悪くなる場合があり、これより大きいと顔料インク中の顔料が沈降することがある。

【0011】 本発明の顔料の使用量は、全インク組成物に対して0.1～20重量%、好ましくは1.0～10重



量%である。この範囲内にしておけば、インクとしての色調および光学濃度を満足し、また、顔料インクの粘度および保存安定性を満足させることができる。

【0012】本発明の顔料の粒子径は100nm以下であればよい。これを超えるとインクの長期保存中に顔料粒子の沈殿物が生じることがある。

【0013】本発明の両親媒性化合物は、分子量1000～5000が好ましい。この範囲であれば、顔料インク中の顔料粒子の分散および分散安定性を高くすることができる。また、本発明の分散剤中のポリエチレンオキシドの割合は、全量の80～97重量%、好ましくは85～95重量%である。この範囲にあれば、顔料同士の凝集力を低下させ、インクの保存安定性を満足させることができる。

【0014】本発明の両親媒性化合物の中で、疎水部分がアルキルフェニル基である両親媒性化合物が顔料粒子の分散性向上に特に有効である。有機顔料およびカーボンブラックに代表されるインクジェットプリンタ用顔料は、一般的に表面にフェニル基やナフチル基等の芳香環を有する。このためアルキルフェニル基が顔料表面の芳香環とより強く吸着し、一層効果的に顔料粒子を分散させることが可能となるからであろう。

【0015】また、本発明の両親媒性化合物の添加量は、全インク組成物に対して0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%であり、この範囲内にしておけば、顔料粒子の分散性とインクの保存安定性を高めることができる。

【0016】本発明の顔料と両親媒性化合物との重量比が1：2～3：1であることが好ましい。これは優れた印字品質を得るためである。

【0017】また、必要に応じて本発明の両親媒性化合物以外にノニオン系あるいはアニオン系の市販の分散剤を併用して顔料を分散することも可能である。

【0018】本発明の顔料インクは、顔料表面に有機物を吸着または結合させて表面を疎水性に改質した有機顔料、親水性部分がポリエチレンオキシドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物および水以外に、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンの中から群より選ばれた少なくとも1種の水溶性有機溶媒と、炭素数が4～6の炭化水素に2または3個の水酸基が結合した水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールを含むことにより、印字ヘッドの目詰まり特性を一層向上させることが可能となる。

【0019】本発明の水溶性有機溶媒は、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンの中から群より選ばれた少なくとも1種であればよい。

【0020】本発明の水溶性化合物は、炭素数が4～6の炭化水素に2または3個の水酸基が結合したものであれば1種類あるいは2種類以上の混合物でよい。例え



ば、1、2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2,5-ジオール等が挙げられる。

【0021】本発明のポリエチレングリコールの分子量は200～2000の範囲にあるのが好ましい。これはノズル目詰まりを防ぎ、インクの粘度を高くしないようにするためである。

【0022】本発明の水溶性有機溶媒と、水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールの合計の含有量が8～25重量%であることが好ましい。これはノズル目詰まりを防ぎ、乾燥時間を遅くすることなく、優れた印字品質を達成するためである。

【0023】本発明の水溶性有機溶媒と、水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールと組成比が重量比で2：1～1：5の範囲であることが好ましい。これはノズル目詰まりを防ぎ、乾燥時間を遅くすることなく、優れた印字品質を達成するためである。

【0024】本発明の両親媒化合物と、水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールとの重量比が1：5～1：1の範囲にあることが好ましい。これはノズル目詰まりを起こさないようにするためである。

【0025】本発明の顔料インクは、少なくとも顔料表面に有機物を吸着または結合させて表面を疎水性に改質した有機顔料、親水性部分がポリエチレンオキシドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物、および水を含む混合液を分散してもよいし、あるいはエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンの中から群より選ばれた少なくとも1種の水溶性有機溶媒と、炭素数が4～6の炭化水素に2または3個の水酸基が結合した水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールを加えて分散してもよい。必要に応じて各種添加剤を加えて、インク化を行う。また、顔料濃度の高い分散体をまず作製し、これに溶媒、各種添加剤などを加えて希釈し、インク化して使用する事も可能である。

【0026】本発明では溶媒として、水とエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンの中から群より選ばれた少なくとも1種の水溶性有機溶媒の混合溶媒が用いられる。これ以外の有機溶媒を混合しても何等問題はない。例えば、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ジメチルスルホキシド、ジアセトンアルコール、グリセリンモノアリアルエテル、プロピレングリコール、ポリエチレングリコー



ル、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、β-ジヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ペンタエリスリトール、ヘキシレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート、グリセリントリアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノール、1-ブタノール、2、5-ヘキサジオール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等が挙げられる。

【0027】本発明で得られた顔料インクの表面張力は、20～70 dyne/cmの表面張力が好ましい。また、25℃において10 c p以下の粘度、さらには5 c p以下の粘度が好ましい。通常溶媒として水を使用するため、インクの粘度は1 c p以上となる。上記の表面張力および粘度を有することにより、本発明で得られた顔料インクはインクジェットプリンタによる安定な印字が可能となる。

【0028】本発明の顔料表面に有機物を吸着または結合させて表面を疎水性に改質した有機顔料は、親水性基などの影響で表面の疎水性度が低い有機顔料をオルガノアルコキシシラン、オルガノシラザンあるいはアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどの有\*

オルガノアルコキシシラン ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)



\* 機物の溶液中に分散させることによって得ることができる。顔料表面の親水性基などの親水性部分にオルガノアルコキシシラン、オルガノシラザンあるいはアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどの有機物が物理的に吸着、または化学的に結合するために顔料表面の疎水性度が大きく向上し、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および/または芳香環である両親媒性化合物がの疎水性部分が表面に強固に吸着して顔料の分散性が大きく改善される。この時の溶媒は、該有機物の種類に応じて水や有機溶媒あるいはその混合物を用いることができる。

【0029】また、有機顔料の表面を疎水性に改質するための有機物としては、顔料表面に吸着または結合可能な有機物であれば何ら制限されることなく用いることができるのは言うまでもない。

【0030】本発明の顔料インクを製造する分散機としては、一般に使用される分散機なら如何なるものでも良いが、例えば、ロールミル、ボールミル、遠心ミル、遊星ボールミル等の容器駆動媒体ミル、サンドミル等の高速回転ミルあるいは攪拌槽型ミル等の媒体攪拌ミルが挙げられる。具体的な顔料インクの製造方法としては、

0.01～1.0 mmの粒子径のセラミックビーズを用いて遊星ボールミルあるいはサンドミルでインクを分散する方法がある。この場合に、遊星ボールミルでは加速度5～50 G、サンドミルではセラミックビーズの充填率50～90%で周速5～20 m/sで行うと好ましい。本発明ではまた、界面活性剤、印字ヘッドの目詰まり防止剤、インクの消泡剤、乾燥防止剤、殺菌剤、保湿剤、pH調整剤、印字への耐水性付与剤などのインクジェットプリンタ用インクで従来から用いられている各種添加剤を併用することが可能である。

【0031】本発明のインクは、また、インクジェットプリンタのインクとしてだけでなく、一般の水性印刷インクや塗料として利用することが可能である。さらには、本発明で得られる顔料インクは、水系溶媒を置換することによって非水系のインクや塗料として用いることも可能である。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、具体的な実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

【0033】

【実施例】

(実施例1) 以下の組成を超音波を照射しながら1時間分散させた後、ろ過、乾燥して、顔料粒子表面に有機物を、吸着又は結合させて顔料表面を疎水性に改質したイエロー顔料を得た。無改質のイエロー顔料は水中によく分散したが、この表面改質イエロー顔料は水の上に浮かんで水中には全く分散しなかった。

【0034】

7

イエロー顔料（ピグメントイエロー 74）  
トルエン

8

500重量部  
400重量部

引き続き以下の組成を、粒径0.3mmのジルコニアビ \*た。

ーズを使ってサンドミルで2時間分散して分散液を得 \* 【0035】

表面を疎水性に改質したイエロー顔料

14重量部

ポリエチレンオキシドノニルフェニルエーテル

（三洋化成製 商品名：ノニポール400）

8重量部

イオン交換水

78重量部

この分散液35重量部を攪拌しながら、ジエチレングリ  
コール8重量部、1,5-ペンタンジオール7重量部お  
よびイオン交換水52重量部を30分間かけて滴下して  
インクを得た。

【0036】（実施例2）実施例1でオルガノアルコキ  
シシラン（ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）に替えてヘキサメチ  
ルジシラザン（ $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ ）を同量用いた以外  
は実施例1と同様にして顔料インクを得た。

【0037】（実施例3）実施例1でオルガノアルコキ  
シシラン（ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）に替えてアセトアル  
コキシアルミニウムジイソプロピレートと同量用いた以  
外は実施例1と同様にして顔料インクを得た。

【0038】（実施例4）実施例1でオルガノアルコキ  
シシラン（ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）に替えてヘキサメチ  
ルジシラザン（ $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ ）を同量用い、イエ  
ロー顔料（ピグメントイエロー74）に替えてマゼンタ  
顔料（ピグメントレッド122）を同量用いた以外は実  
施例1と同様にして顔料インクを得た。

【0039】（比較例1）実施例1でイエロー顔料（ピ  
グメントイエロー74）の表面に有機物を、吸着又は結  
合させないで、表面が無改質のイエロー顔料（ピグメン  
トイエロー74）を同量用いた以外は実施例1と同様に  
して顔料インクを得た。

【0040】（比較例2）実施例4でマゼンタ顔料（ピ  
グメントレッド122）の表面に有機物を、吸着又は結  
合させないで表面が無改質のマゼンタ顔料（ピグメン  
トレッド122）を同量用いた以外は実施例1と同様にし  
て顔料インクを得た。

【0041】各実施例で得られたインクの保存安定性、  
再分散性、粘度、ヘッド目詰まりの有無、および印字品  
質を図1に示す。

【0042】図1で、保存安定性は、インクを70℃、※40

※7日間放置した後、粘度が放置前の1.5倍以上のもの  
を×とし、粘度が放置前の1.1～1.5倍のものを△  
とし、それ以外は○とした。再分散性は、遠心機で10  
000G、3時間遠心処理し、強制的に沈降させた顔料  
で評価し、○は顔料が容易に再分散することを、△は再  
分散が困難な場合を示している。粘度は粘度計（東機産  
業製 R100型）を用いて25℃で測定した。ヘッド  
目詰まりは、一定量の文字を印字後、キャッピングなど  
をしない状態で50℃、7日間放置した後ノズル目詰ま  
りの回復のためのクリーニング操作を行い、何回の操作  
回数で正常な印字が可能かを判定した。1～5回のクリ  
ーニング操作で正常な印字ができた場合を○とし、6～  
10回のクリーニング操作で正常な印字ができた場合を  
△、11回以上のクリーニング操作で正常な印字ができた  
場合を×で表している。印字品質は、インクジェット  
プリンタで普通紙上に印字した記録パターンをマクベス  
ポータブル濃度計（サカタインクス製 RD-1200  
0）を用いて光学密度を測定した。顔料粒径は、遠心沈  
降式の粒度分布計により測定を行った。

#### 【0043】

【発明の効果】図1から明らかなように、本発明による  
顔料インクは、表面に有機物を吸着または結合させて表  
面を疎水性に改質しているために、親水性部分がポリエ  
チレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／ま  
たは芳香環である両親媒性化合物との相互作用が強くな  
っており、その結果、顔料粒子の分散性と分散安定性が  
大きく改善され、インクの保存安定性や再分散性も格段  
に向上している。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】各実施例で得られたインクの保存安定性、再分  
散性、粘度、ヘッド目詰まりの有無、および印字品質を  
示した図表である。

【図1】

	保存安定性	再分散性	粘度(cps)	目詰まり	印字品質	顔料粒径(nm)
実施例1	○	○	2.8	○	1.3	35
実施例2	○	○	3.1	○	1.3	38
実施例3	○	○	2.6	○	1.4	30
実施例4	○	○	3.2	○	1.5	27
比較例1	△	△	6.2	×	1.1	55
比較例2	×	×	6.8	×	1.2	52